

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—116751

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 67/02

識別記号

庁内整理番号
7195—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ オリゴマー性ポリエステルを含有する改良されたポリ(アルキレンテレフタレート)成型用組成物

⑮ 特 願 昭55—20667

⑯ 出 願 昭55(1980)2月22日

優先権主張 ⑰ 1979年2月23日 ⑱ 米国(US)
⑲ 14404

⑳ 発 明 者 ウィリアム・ジェームス・ワーク

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州19075オレランド・オールラ
シドアベニュー516㉑ 出 願 人 ローム・アンド・ハース・カン
パニー
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州フィラデルフィア・インデペン
デンス・モール・ウエスト
(無番地)

㉒ 代 理 人 弁理士 菊池弘

明 細 書

1. 発明の名称

オリゴマー性ポリエステルを含有する改良されたポリ(アルキレンテレフタレート)成型用組成物

2. 特許請求の範囲

ポリ(アルキレンテレフタレート)、不活性粒状核発生剤、および結晶化促進剤としてオリゴマー性ポリエステルを含んで成り、前記オリゴマー性ポリエステルが炭素数2乃至8の有機ジカルボン酸および有機ポリオールとから成り、かつ前記ポリ(アルキレンテレフタレート)が0.2または未満のフローリ相互作用パラメータを有することを特徴とする組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリ(アルキレンテレフタレート)の結晶化速度および成型行動性 (behavior) の改良に関し、より詳細にはポリ(アルキレンテレフタレート)、不活性粒状核発生剤およびオリゴマー性ポリエステル結晶化促進剤を含んで成る組成物

に関する。更に本発明はポリ(アルキレンテレフタレート)の結晶化速度を増進する方法に関する。

不活性粒状核発生剤の使用がポリ(アルキレンテレフタレート)の結晶化を促進することは非常に良く知られている。ポリ(エチレンテレフタレート) (PET) の場合、射出成型技術の適用に際しては一般に少くとも120℃、最適には140℃の成型温度が必要である。PETの場合は所望の成型温度100℃未満では結晶化の速度が小さいので、工学技術用プラスチックとしての広範な用途を満たすことができなかった。PETを従来の核発生剤と共に温度100℃未満で成型すると、一般に成型物は不十分な結晶化に起因する不良な物理的性質、外観および寸法安定性を有するものである。

PETの結晶化速度を改良するために各種の試みが為されて来た。たとえば、水酸基官能性 (hydroxyl functionality) を有するポリ(エチレンオキシド)またはポリ(プロピレンオキシド)の使用が核発生剤との組合せにおいて示唆されて

来た。しかし、この方法はPETが水酸基官能性と反応して低分子量で物理的性質不良の樹脂を生成するので好ましくない。ベンゾフェノン等の低分子量不活性有機溶媒およびジオクチルフタレート等のフタレート可塑剤の使用も示唆されて来たが、これらはPETの乾燥若しくは処理条件下におけるそれらの高揮発性、および成型試片の表面へ移動する傾向に基づく処理上の困難を伴うので好ましくない。ジラウリン酸ジブチル錫等の溶媒も示唆されて来たが、これらは毒性物質であり、従つて好ましくない。米国特許第3,516,957号には、「炭素数10乃至25の有機酸のアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩等の共働剤、たとえばステアリン酸ナトリウム、タルクおよびアスベストの共存下、炭素数10乃至27の有機酸と炭素数1乃至10のアルコールから成るエステル、たとえばステアリン酸メチルまたはテトラステアリン酸ペンタエリスリトールの少量を」を伴うポリ(アルキレンテレフタレート)が教示されている。フローリ相互作用パラメータ(Floory Inter-

3

本発明においては凡ゆる線状熱可塑性ポリ(アルキレンテレフタレート)を使用し得るが、好ましい熱可塑性ポリエステルはPET或いはPETと他の熱可塑性ポリエステルとの混合物である。また、本発明はポリ(ブチレンテレフタレート)(PBT)、ポリ(ヘキシレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキシレンジテレフタレート)、ポリ(シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)等、或いはこれら物質の混合物にも適用可能である。また、テレフタル酸と5モル%までの他の芳香族或いは脂肪族ジカルボン酸、たとえばイソフタル酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸またはアジピン酸から誘導される構成単位を含んで成る熱可塑性ポリエステルも適切である。熱可塑性ポリエステルのアルコール成分は30モル%までの他の脂肪族ジオール、たとえば2,2-ジメチルプロパンジオールおよびブタンジオール等を含んで成つていてもよい。本発明はまた、オキシカルボン酸から誘導されるポリエステルにも適用可能である。これらいずれの熱可塑性ポリエステルの2種若し

5

特開昭55-116751(2)
action Parameter)はテトラステアリン酸ペンタエリスリトールについては0.42、かつステアリン酸メチルについては0.48である。

本発明の目的は、非常に高い結晶化速度を示すPET組成物を提供することにある。更に本発明の目的は、PETを100℃未満の成型温度で成型せしめてその薄い部分においてすら高度に結晶化した部分を得ることにある。本発明の更に他の目的は、成型物の表面へ移動する傾向を有する高度に揮発性の溶媒を含まないポリ(アルキレンテレフタレート)成型用組成物を提供することにある。

ポリ(アルキレンテレフタレート)、不活性粒状核発生剤、および結晶化促進剤としてオリゴマー性ポリエステルを含んで成る組成物について、先行技術に固有の問題を伴うことなく驚くべき結晶化速度の増加をもたらすことが見出された。かくして、本発明の目的はポリ(アルキレンテレフタレート)の物理的性能を維持しつつ、ポリ(アルキレンテレフタレート)の結晶化特性を改良する組成物ならびに方法を提供することにある。

4

くはそれ以上も混合して使用することができる。

出発化合物として使用されるポリ(アルキレンテレフタレート)ポリエステルは好ましくは固有粘度範囲0.4乃至1.4 g/dl、より好ましくは約0.6乃至0.8 g/dlの範囲を有すべきである。これらの目的のために、固有粘度が押出しに先立つて温度25℃においてフェノール対テトラクロルエタン60:40から成る1%溶液中で測定される。

不活性粒状核発生剤はタルク、カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、シリカ、グラファイト等であればよい。核発生剤の使用量はポリ(アルキレンテレフタレート)を基準として0.01乃至5重量%である。核発生剤はグラファイトをその1種類とする2種類若しくはそれ以上の不活性粒状物質から成る混合物であってもよい。

本発明において有用であることが見出されたオリゴマー性ポリエステルは分子量 M_w 約700乃至10,000、またポリ(アルキレンテレフタレート)についてフローリ相互作用パラメータ0.2若

6

しくは未滴を有し、かつ炭素数2乃至8の有機カルボン酸および有機ポリオールから誘導されるものである。好ましい分子量は約900乃至5000であり、また酸が専ら脂肪酸である場合はオリゴマー性ポリエステルは2000を超える分子量を有するのが好ましい。ポリオールはグリコールで炭素数2乃至15を有するものが好ましい。オリゴマー性ポリエステルは、脂肪酸または好ましくは炭素数7乃至15を有する脂肪族アルコールによつて末端停止していてもよいし、或いは末端未停止でも構わない。オリゴマー性ポリエステルは、また芳香族グリコールを含むこともできる。オリゴマー性ポリエステルの水酸基価は、溶融工程中または上昇した温度における長期使用中のポリ(アルキレンテレフタレート)の品質低下を防げるために50 mg/g 未満、かつ好ましくは10 mg/g 未満であるべきである。オリゴマー性ポリエステル調製法のうち、適当な一方法が米国特許第3,284,399号中に開示されている。数種類の特別に好ましいオリゴマー性ポリエステルの挙げれ

7

安定剤、水分除去剤、処理補助剤、および衝撃緩和剤を含有することが可能である。使用される衝撃緩和剤のうち、好ましいものは米国特許出願第694,509号、米国特許第3,864,428号、および/または米国特許第3,919,353号中に開示されている。更に米国特許第944,112号に開示されるように、衝撃強度を共働的に改良する目的でホスゲンと2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)の反応から調製される芳香族ポリカーボネートを8%まで含有させることができる。

また、ポリエステル-ポリエーテルエラストマーも組成物中に包含させることができる。前記ポリエステル-ポリエーテルエラストマーおよびオリゴマー性ポリエステル間の共働性についての発見はノイズL. アグエリおよびウィリアムJ. ワークによるものであり、かつこれは本願と同日出願の特許出願(代理人取扱番号78-73)中に記載されている。該同時係属アグエリ-ワーク出願中には、好適なポリエステル-ポリエーテルエラス

ば、次のようなものである。

アシル末端停止〔エチレンアジペート/フタレート(1/1)〕2.0

イソアシル末端停止〔エチレンアジペート/フタレート(1/2)〕2.7

オクチル/アシル(1/1)末端停止〔エチレンアジペート/フタレート〕(1/2)〕2.2

1,4-脂肪酸末端停止ポリ(プロピレンアジペート)。

2-エチルヘキシル末端停止ポリ(ブチレンアジペート)。

ポリ〔プロピレンアジペート/フタレート(3/1)〕, $M_w = 1200$ 。

ポリ〔プロピレンアジペート/イソフタレート(3/1)〕, $M_w = 2000$

組成物中に使用し得るオリゴマー性ポリエステルの量は0.1乃至10%である。

他の添加物は所望により本発明組成物中に存在させてもよい。50%までの、鉱物質充填材、ガラス繊維のような繊維性強化材、防炎剤、着色剤、

8

トマーについてより詳細に記載されている。

組成物はその乾性成分を共に掻きまぜることにより混合し、かつ当業者に周知の方法によつて溶融混合する。好ましい方法は単一またはツインスクリュウ・エキストルダによる押出しである。

オリゴマー性ポリエステルと共に核発生剤の組合せがポリ(アルキレンテレフタレート)、特にPETの結晶化速度に関し、本発明におけるような改良を示すのは驚くべきことである。特に驚くべき発見は、高分子量オリゴマー性ポリエステルがポリ(アルキレンテレフタレート)の結晶化速度を増進させるのみならず、また可塑剤として機能する物質についての通常の期待とは異り、等濃度で使用される低分子量有機溶媒よりも実際に結晶化速度を増加させるということである。通常はPVCにおいて、低分子量可塑剤は高分子量可塑剤よりも良好な相溶性ならびに性能を示すものである。また、更に驚くべきは、結晶化行動および成型性についての一層の改良がグラファイトとタルクの組合せを用いることによつて得られることで

9

10

ある。グラフアイトは他の人々によつてPETの核発生剤と称されて来たが、驚くべきなのはPETの結晶化行動の一層の改良がもう1種類の核発生剤の存在によつて生ずるということである。

下記の実施例は本発明の二、三の具体例を例示するためのものであるが、本発明がそれらに限定すべきものと考えられるべきではない。特に断らない限り全ての部ならびに多は重量によるものである。

実施例

結晶化速度、結晶化度百分率、核発生温度(T_n)、および結晶化温度(T_c)は全て微分熱的分析によつて測定された。結晶化速度は、溶融PETの急冷試片について100℃で等温的に決定された。結晶化速度は結晶化のハーフタイム $t_{1/2}$ で表わすものとし、これは重合体の50%を結晶化するのに要する時間である。成型試片の結晶化度は式(1)により溶融吸熱と再結晶発熱間の領域における差異によつて決定された。

11

cm) 切断ガラス繊維ストランド30部とを真空中120℃で12時間乾燥した。アクリル酸ポリブチルのコアの存在下で重合され、かつこれに芽ツギ(graft)されたメタクリル酸ポリメチルを有する共重合体コア/殻衝撃緩和剤21部を真空中で60℃、12時間乾燥した。これらの原料を共に混合し、かつ1個の真空孔および窒素被覆送り(nitrogen blanketed feed)を備えた1"(2.5 cm)単一スクリー・エキストルーダによつて押出しを行つた。押出物はペレット状とし、かつ真空中、温度120℃で6時間再び乾燥した。押出したペレットは結晶化速度、核発生温度、ならびに射出成型ASTM試験用試片を得るために使用した。原料はニューバリー1.5オンス往復スクリー射出成型機で成型温度100℃、かつ45秒サイクルで成型した。成型した試片は物理的性質、結晶化度、および結晶化温度を決定するために使用した。

実施例2

組成物を実施例1に従つて成型温度140℃、

13

特開昭55-116751(4)

$$\text{PETの結晶化度(％)} = \frac{E \times \Delta A \times \Delta T_{\text{目盛}} \times T_{\text{目盛}}}{\Delta H_f(\text{PET}) \times R \times W \times W_f(\text{PET})} \times 100 \quad (1)$$

式中、Eは計器修正要因、 ΔA は領域における差異、 $\Delta T_{\text{目盛}}$ は垂直温度応答、 $T_{\text{目盛}}$ は水平温度目盛、 $\Delta H_f(\text{PET})$ は27.0 cal/g、Rは加熱速度、Wは試料の重量、そして $W_f(\text{PET})$ は試料中のPETの重量分数である。核発生温度(T_n)は溶融試料の50℃/分冷却中に再結晶最大ピークが生じた温度として決定された。核発生温度は核発生剤の効力の尺度である。数値が大きければ大きい程高い効果を示す。結晶化温度(T_c)は部分的無定形成型試料の20℃/分加熱中に再結晶最大点が生じた温度として決定された。 T_c はオリゴマー性ポリエステルの効力についての尺度であり、数値が小さい程ポリ(アルキレンテレフタレート)の低温結晶化についてのより大きな向上を示すものである。

実施例1

固有粘度0.62のPET(49部)と3/16"(0.48

12

かつ45秒サイクルで調製した。

実施例3

添加するオリゴマー性ポリエステルとしてのオクチル/デシル(1/1モル)末端停止[エチレンアジペート/フタレート(1/2)]2.2、3%と共に実施例1に従つて調製した組成物。

実施例4

添加するタルク0.5%および実施例3のオリゴマー性ポリエステル3%と共に実施例1に従つて調製した組成物。

実施例5

固有粘度0.62を有するPETを真空中、120℃で12時間乾燥した。原料を、2個の真空孔および1個の窒素被覆送りを備えた0.8"(2.0 cm)ツイン・スクリー・エキストルーダで押出した。押出物はペレット化し、かつ再び真空中、120℃で6時間乾燥した。押出したペレットは結晶化速度および射出成型のASTM試験用試片を得るために使用された。ニューバリー1.5オンス往復スクリー射出成型機を成型温度100℃、かつ45秒

14

サイクルで使用した。成型した試片は物理的性質、結晶化度、および結晶化温度の決定のために使用した。

実施例 6

添加するタルク 1.6 多およびオリゴマー性ポリエステル、オクテル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2、5.1 多と共に実施例 5 に従って調製した組成物。

実施例 7

添加する実施例 1 に示したコア/殻グラフト共重合体衝撃緩和剤 3.0 多と共に実施例 5 に従って調製した組成物。

実施例 8

添加する、実施例 1 に示したコア/殻グラフト共重合体衝撃緩和剤 28.6 多、タルク 1.1 多およびオリゴマー性ポリエステル、オクテル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2、3.6 多と共に実施例 5 に従って調製した組成物。

15



実施例 No.	成型 温度 (°C)	核発生 温度 (°C)	$t_{1/2}$ (分) 100°C	結 晶 多		ノッチ付与 インジツト (ft.-lb/in.)	抗張力 (psi)
				60ミル 小牌	125ミル 小牌		
1	100	177	100	18	36	2.1	14,300
2	140	177	100	36	--	2.0	14,100
3	100	176	50	--	38	2.0	14,000
4	100	191	16	26	35	1.7	13,900
5	100	--	43	--	29	0.5	7,200
6	100	--	2.4	--	38	0.3	9,400
7	100	--	88	--	29	2.3	5,000
8	100	--	13	--	37	1.5	4,300

17

特開昭55-116751(5)

第 1 表中の実施例 1 ~ 8 は PET、衝撃緩和 PET、および衝撃緩和ガラス強化 PET に対するオリゴマー性ポリエステルおよび核発生剤両者添加による効果を示している。オリゴマー性ポリエステルの添加した場合は、衝撃強度或いは抗張力の損失なしに PET の結晶化ハーフタイムは減少し、かつ結晶化度は減少する。更に核発生剤を添加した場合は核発生温度が上昇する。最も低い $t_{1/2}$ 値は、核発生剤およびオリゴマー性ポリエステル双方を添加した場合に観察された。

16



実施例 9

添加するタルク 0.7 多およびグラファイト 0.7 多と共に実施例 1 に従って調製された組成物。

実施例 10

添加するグラファイト 0.5 多およびオリゴマー性ポリエステル、オクテル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2、3 多と共に実施例 1 に従って調製された組成物。

実施例 11

添加するタルク 0.5 多、グラファイト 0.5 多、およびオリゴマー性ポリエステル、オクテル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2、3 多と共に実施例 1 に従って調製された組成物。

実施例 12

添加するタルク 0.8 多、グラファイト 0.8 多、およびオリゴマー性ポリエステル、オクテル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2、5.1 多と共に実施例

18

5 に従つて調製された組成物。

実施例 13

添加する、実施例 1 で使用された全アクリル酸
コア/酸グラフト共重合体衝撃緩和剤 2.8.6 多、
タルク 0.6 多、グラファイト 0.6 多、およびオリ
ゴマー性ポリエステル、オクチル/デシル (1/1
モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレ
ート (1/2)] 3.6 多と共に実施例 5 に従つて調製
された組成物。

第 I 表中の実施例 9 ~ 13 は PET 組成物の結晶
化行動ならびに物理的性質に対するグラファイト
の効果を示している。結晶化ハーフタイム $t_{1/2}$ に
対するグラファイトの効果は特に驚くべきもので
ある。

実施例 4, 6, および 8 と実施例 11, 12 お
よび 13 の同様な組成物との夫々の比較において、
添加されたグラファイトが全ての場合に $t_{1/2}$ を減
少せしめることが示されている。

19

実施例 14

添加するオリゴマー性ポリエステル、オクチル
/デシル (1/1モル) 末端停止 [エチレンアジペ
ート/フタレート (1/2)] 2.2, 5 多, タルク
0.75 多, およびグラファイト 0.75 多と共に実
施例 1 に従つて調製された組成物。

実施例 15

添加するジブチルフタレート 5 多, タルク 0.75
多, およびグラファイト 0.75 多と共に実施例 1
に従つて調製された組成物。

実施例 16

添加するジメチルフタレート 5 多, タルク 0.75
多, およびグラファイト 0.75 多と共に実施例 1
に従つて調製された組成物。

実施例 17

添加するオリゴマー性ポリエステル、オクチル
/デシル (1/1モル) 末端停止 [エチレンアジペ
ート/フタレート (1/2)] 2.2, 3 多, タルク
0.75 多, およびグラファイト 0.75 多と共に実
施例 1 に従つて調製された組成物。

21

特開昭55-116751(6)

実施例 No.	成型 温度 (°C)	結晶生 成温度 (°C)	$t_{1/2}$ (分)	結 晶 多		ノッチ付与 1ゾット (ft.-lb./in.)	抗張力 (psi)
				60ミル 小 牌	125ミル 小 牌		
9	100	192	60	--	31	2.2	13,900
10	100	189	17	--	39	2.0	13,800
11	100	197	13	31	33	1.9	9,600
12	100	--	2.1	--	37	0.3	4,600
13	100	--	5.3	--	36	1.4	

20

実施例 18

添加する $M_w = 42009$ /モルのオリゴマー性ポ
リエステル、ポリ (プロピレンアジペート) 3 多、
タルク 0.75 多, およびグラファイト 0.75 多と
共に実施例 1 に従つて調製された組成物。

実施例 19

添加する、ダウ・コーニング社の 200 ポリ
(ジメチルシロキサン) シリコーン流体 3 多、タ
ルク 0.75 多およびグラファイト 0.75 多と共に
実施例 1 に従つて調製した組成物。

実施例 20

メタクリル酸メチルによつて芽ツギされたブタ
ジエン-スチレン共重合体ゴム状コアから成る
MBS 衝撃緩和剤 17.5 重量多およびビスフェノ
ール-A-ポリカーボネート 3.5 多によつて実施例
1 に示された衝撃緩和剤 21 多を置き換えた以外
は実施例 1 に従つて調製された組成物。

実施例 21

添加するオリゴマー性ポリエステル、オクチル
/デシル (1/1モル) 末端停止 [エチレンアジペ

22

ート／フタレート (1/2)] 2.2、3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

実施例 22

添加する、 $M_w = 3500$ ㉯/モル を有するオリゴマー性ポリエステル、2-エチルヘキシル末端停止ポリ(ブチレンアジペート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

実施例 23

添加する、 $M_w = 3400$ を有するオリゴマー性ポリエステル、 $C_{18} \sim C_{10}$ 脂肪酸末端停止ポリ(プロピレンアジペート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製した組成物。

実施例 24

添加する、エポキシ化グリセロールトリ(リノレート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

23

第 I 表中の実施例 14 ~ 28 は、高い結晶化速度および低い結晶化温度(T_c)を得るために PET との良好な相溶性を有するオリゴマー性ポリエステルの使用が重要であることを示している。相溶性はオリゴマー性ポリエステルおよび PET 間の相互作用についてのフローリ相互作用パラメータによつて示される。フローリ相互作用パラメータは「ポリマー」2、315 (1961)、ムーア他著中に示されるように、PET の溶解度パラメータを $\delta = 9.85$ とすれば、オリゴマー性ポリエステルについてのヒルデブランド溶解度パラメータおよび PET から計算された。

以下に示すものがフローリ相互作用パラメータを計算するために使用される式である。

$$X_{AB} = \frac{V_0(\delta_A - \delta_B)^2}{RT}$$

式中、 X_{AB} はフローリ相互作用パラメータ、 V_0 は重合体中の反覆単位当りモル容量、 δ_A および δ_B はオリゴマー性ポリエステルおよびポリ(アルキレンテレフタレート)についてのヒルデブランド

25

特開昭55-116751(7)

実施例 25

添加する、 $M_w = 7400$ である 2-エチルヘキシル末端停止ポリ(プロピレンセバケート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

実施例 26

添加する、 $M_w = 5000$ である $C_8 \sim C_{10}$ アルコール末端停止ポリ(ブチレンアジペート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

実施例 27

添加する、 $M_w = 2200$ ㉯/モル である C_{18} 脂肪酸末端停止ポリ(プロピレンアジペート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯、およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

実施例 28

添加する、 $M_w = 4200$ ㉯/モル である $C_8 \sim C_{10}$ アルコール末端停止ポリ(プロピレンアジペート) 3.5 ㉯、タルク 0.75 ㉯ およびグラファイト 0.75 ㉯と共に実施例 20 に従つて調製された組成物。

24

溶解度パラメータ、 R は気体定数、および T は絶対温度である。ヒルデブランド溶解度パラメータは「J. Appl. Chem. (ジャーナル・オブ・アプライド・ケミストリー)」3、71 (1953)、スモール著による方法に従つて計算すればよい。また、ヒルデブランド溶解度パラメータは文献中にも見出すことができ、それで本明細書中に使用される値は文献によるか、測定値のいずれかによつてゐる。低いフローリ値はオリゴマー性ポリエステルと PET 間の向上した相溶性を示している。オリゴマー性ポリエステルおよびポリ(エチレンテレフタレート)間の低フローリ相互作用パラメータの必要性を明示するのに加えて、第 IV 表中のデータは、オリゴマー性ポリエステルの主たるカルボン酸部分として炭素数 10 の脂肪酸カルボン酸を使用すれば、高い T_c 値が得られることを示している。

26

実施例 29

添加する酸化アカプロモビフェニル 7 多および三酸化アンチモン 3 多と共に実施例 1 に従つて調製した組成物。

実施例 30

実施例 1 に従つて調製された組成物と共に酸化アカプロモビフェニル 7 多、酸化アンチモン 3 多、タルク 0.5 多、グラファイト 0.5 多、およびオリゴマー性ポリエステル、オクタル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2、3 多が添加された。

第 V 表中の実施例 29 および 30 は組成物を耐炎性とすることが、ポリ (エチレンテレフタレート) の結晶化ハーフタイムに対するオリゴマー性ポリエステルおよび核発生剤の効果を減少せしめないことを示している。

* 観測セザー試験は成型物として完全に結晶化した。

実施例 No.	添加オリゴマー 性ポリエステル %	炭素中の 炭素原子数	フッ素 相互作用 パラメータ	$t_{1/2}$ (分)	T_c (°C)
14	5	8/6	0.011	8.5	N.D.*
15	5	8	0.043	12.3	129
16	5	8	0.140	21.0	130
17	3	8/6	0.011	11.5	123
18	3	6	0.043	20.5	-
19	3	0	0.830	45.0	130
20	0	-	-	100	136
21	3.5	8/6	0.011	3.5	124
22	3.5	6	0.105	-	130
23	3.5	5	0.042	-	127
24	3.5	18	0.433	-	142
25	3.5	10	0.116	-	142
26	3.5	6	0.027	-	130
27	3.5	6	0.11	4.8	126
28	3.5	6	0.043	-	128

第 V 表

実施例 No.	成型物の結晶度 60 ミル小片	$t_{1/2}$ (分)
29	37	100
30	44	16

実施例 31 (比較)

実施例 1 に従つて調製され、タルク 0.5 多およびペンタエリスリトールテトラステアレート 2 多または 5 多ならびにオクタル/デシル (1/1 モル) 末端停止 [エチレンアジペート/フタレート (1/2)] 2.2 (「オリゴマー性」) 2 多または 5 多を含有する 4 種類の組成物を比較した。その結果は下記の第 VI 表中に示した。

これらの例はペンタエリスリトールテトラステアレート (「PETS」) の使用を要する本発明の効果を示している。

第 VI 表

添加物	量	炭素中の 炭素原子数	フッ素 相互作用 パラメータ	$t_{1/2}$ (分)	T_c °C
PETS	2 多	18	0.42	>100	133
PETS	5 多	18	0.42	40	133
オリゴマー性	2 多	8/6	0.011	16.5	126
オリゴマー性	5 多	8/6	0.011	9.5	120

次にこの発明の好ましい実施の態様を列挙すれば以下の通りである。

1. ポリ (アルキレンテレフタレート) が、ポリ (エチレンテレフタレート)、ポリ (プロピレンテレフタレート)、ポリ (ブチレンテレフタレート)、ポリ (ヘキシレンテレフタレート)、ポリ (シクロヘキシレンテレフタレート)、およびポリ (シクロヘキシルジメチレンテレフタレート) から成る群から選択された 1 種若しくはそれ以上である特許請求の範囲記載の組成物。

2. ポリ (アルキレンテレフタレート) が固有粘度約 0.4 乃至 1.49/dl を有するポリ (エチレンテ

レフタレート)である特許請求の範囲記載の組成物。

3. 固有粘度が約0.6乃至0.8である実施態様第2項記載の組成物。

4. 不活性粒状核発生剤がタルク、カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化チタン、シリカ、およびグラファイトから成る群から選択される特許請求の範囲記載の組成物。

5. 核発生剤が2種類の核発生剤の混合物から成り、その1種類がグラファイトである実施態様第4項記載の組成物。

6. 更にコア/殻衝撃緩和剤を含む特許請求の範囲記載の組成物。

7. 更にビスフェノールAポリカーボネートを含む特許請求の範囲記載の組成物。

8. オリゴマー性ポリエステルがジカルボン酸および脂肪族グリコールから誘導され、かつ分子量Mn約700乃至10,000を有する特許請求の範囲記載の組成物。

9. オリゴマー性ポリエステルが、2個の水酸基

31



15. ジカルボン酸、脂肪族グリコール、および芳香族グリコールから誘導された実施態様第8項記載の組成物。

16. ジカルボン酸が脂肪族および芳香族ジカルボン酸の混合物から成る実施態様第9項記載の組成物。

17. 不活性粒状核発生剤が、平均粒径2ミクロン未満のタルクである特許請求の範囲記載の組成物。

18. 不活性粒状核発生剤が更に平均粒径5ミクロンまたは未満のグラファイトを含有する実施態様第17項記載の組成物。

19. 更にガラス繊維強化材を含有する特許請求の範囲記載の組成物。

20. 更に防炎剤を含有する特許請求の範囲記載の組成物。

21. ポリ(アルキレンテレフタレート)と不活性粒状核発生剤およびオリゴマー性ポリエステルを混合する工程を含んで成るポリ(アルキレンテレフタレート)の結晶化速度を増進する方法。

22. 有機ジカルボン酸が専ら脂肪族由来のもので

33

特開昭55-116751(9)

および2乃至15個の炭素原子を有するポリオールから成る特許請求の範囲記載の組成物。

10. オリゴマー性ポリエステルが炭素数7乃至15の脂肪族アルコールまたは酸によつて末端停止されている特許請求の範囲記載の組成物。

11. オリゴマー性ポリエステルがオクテル/デシル(1/1)末端停止[エチレンアジペート/フタレート(1/2)]2.2である実施態様第9項記載の組成物。

12. オリゴマー性ポリエステルが2-エチルヘキシル末端停止ポリ(ブチレンアジペート)およびMw=2000を有するポリ[プロピレンアジペート/イソフタレート(3/1)]である実施態様第9項記載の組成物。

13. オリゴマー性ポリエステルがイソデシル末端停止[エチレンアジペート/フタレート(1/2)]2.7である実施態様第10項記載の組成物。

14. オリゴマーポリエステルが脂肪酸末端停止或いはアルコール末端停止である実施態様第8項記載の組成物。

32



あり、かつオリゴマーポリエステルが分子量2000を超えるものである特許請求の範囲記載の方法。

代理人 弁理士 菊 池



34